# Ueber die Synthese

der

# Dioxyphenylessigsäure und des Orcins.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der k. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

**Hans Cornelius.**

---

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1886.

# Ueber die Synthese

der

# Dioxyphenylessigsäure und des Orcins.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der k. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

**Hans Cornelius.**

---

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1886.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Adolph von Baeyer, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Die Frage nach der Entstehung der aromatischen Verbindungen im Lebensprocess der Pflanze hat, im Gegensatz zu derjenigen nach der Bildung der Kohlehydrate und der fetten Säuren bisher nur geringe Beachtung gefunden.

Begründet war diese Bevorzugung der letzteren Körperklassen wohl nur in den näheren Beziehungen derselben zu der Frage nach der Assimilation des Kohlenstoffs. Von dieser abgesehen, möchten die genannten Verbindungen ein grösseres physiologisches Interesse als die aromatischen Pflanzenstoffe kaum für sich in Anspruch nehmen; denn die letzteren sind nicht nur ebenso allgemein verbreitet, sondern es sind auch viele derselben gleich jenen als physiologisch nothwendige Bestandtheile des Pflanzenorganismus erkannt, wie vor allen die Gerbstoffe, beziehungsweise die Phenole und Carbonsäuren von Phenolen, aus welchen dieselben zusammengesetzt sind.

Eine sichere Antwort auf die Frage nach der Bildung dieser Verbindungen lässt sich wohl nur mikrochemisch, durch directe Beobachtung der Vorgänge innerhalb der Zelle erlangen. So lange indess die Methoden zu derartigen Untersuchungen noch nicht hinreichend ausgebildet sind, können wir eine Beantwortung derselben auch in der Art anstreben, dass wir — experimentell — entweder von den Nahrungsmitteln der Pflanze selbst, oder aber von

den im Organismus vorkommenden Verbindungen mit offenen Kohlenstoffketten zu den aromatischen zu gelangen suchen, und alsdann aus den Resultaten derartiger Versuche mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit schliessen, ob und in welcher Weise ähnliche Synthesen auch im Pflanzenkörper verlaufen. Solche Analogieschlüsse sind nicht etwa nur dann zulässig, wenn die betreffenden Synthesen unter denselben Temperatur- und Druckverhältnissen ausgeführt sind, welche wir der Regel nach im Pflanzenkörper antreffen. Denn es ist anzunehmen, dass die besondern physikalischen Bedingungen, unter welchen die chemischen Processe im Organismus verlaufen — insbesondere der Einfluss des Sonnenlichtes — die Affinitäten der Atome in ähnlicher Weise alteriren, wie wir dieselben im Laboratorium durch Erhöhung der Temperatur und des Druckes abzuändern im Stande sind. Von diesen physikalischen Bedingungen müssen wir bei einer vom rein chemischen Standpunkte unternommenen Reconstruction solcher Processe abstrahiren, indem es uns dabei nur darauf ankommt, welche Umwandlungen von bestimmten Anfangszuständen aus bewerkstelligt werden können, zunächst aber nicht auf die Mittel, mit welchen die Pflanze solche Umwandlungen thatsächlich durchführt. Ebenso werden wir bei diesen Analogieschlüssen an Stelle im Laboratorium verwendeter energisch wirkender Reagentien den Einfluss gewisser Bestandtheile des Zellinhaltes zu substituiren haben, deren Vorhandensein als nothwendige Bedingung für das Zustandekommen der Synthesen im Pflanzenkörper erkannt ist, wenn wir auch über die Art ihrer Wirksamkeit wie über ihre chemische Natur nur Vermuthungen hegen können.

In der angegebenen Weise wollen wir nunmehr, unter Beschränkung der Frage auf die stickstofffreien aromatischen Verbindungen, zunächst die bisher bekannten Synthesen des Benzolringes zum Zwecke der Beantwortung derselben der Betrachtung unterwerfen, um alsdann, anknüpfend an die jüngste und für unsern Gegenstand wichtigste unter ihnen, eine neue, ähnliche Synthese zu beschreiben, welche den Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit bildet.

---

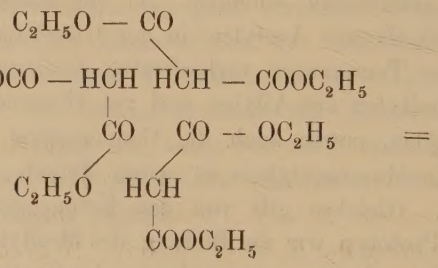
Als von den ersten Nahrungsmitteln der Pflanze ausgehend dürfte unter den bisher bekannten Synthesen des Benzolringes höchstens eine bezeichnet werden: diejenige, welche bei Bildung des Kohlenoxydkaliums Statt hat. Ob sich für diese ein Analogon in der Pflanze finde — ob also bei der Assimilation des Kohlenstoffes unter Umständen direct aromatische Verbindungen entstehen — darüber lässt sich zur Zeit nichts aussagen, da die bei dieser Synthese entstehenden Ketokörper und Chinone im Organismus nicht nachgewiesen sind.

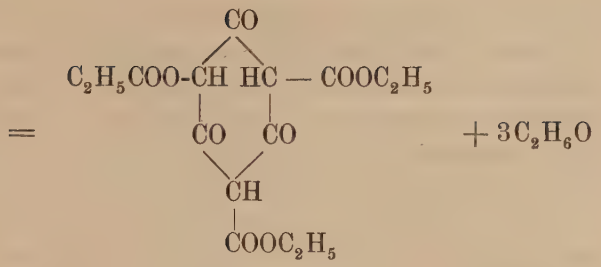
Uebrigens führen auch die andern, von Fettkörpern ausgehend bisher bewerkstelligten Synthesen des Benzolkernes meistentheils zu Verbindungen, welche in der Pflanze nicht aufzutreten scheinen. So vor Allen die Synthese des Benzols aus Acetylen in der Glühhitze und ihre bei niederer Temperatur verlaufenden Analoga: die Bildung von Mesitylen aus Allylen und von Hexamethylbenzol aus Crotonylen, sowie auch die Condensation des Monojod-, bez. Monobromacetylens zu symm. Trijod-, resp. Tribrombenzol. Gleiches gilt von den Ketoncondensationen, als deren Prototyp wir die Bildung des Mesitylens aus Aceton anzuführen haben, wie auch von der Synthese der Uvitin-

säure aus Brenztraubensäure und der Oxyuvitinsäure aus Chloroform und Natriumacetessigester — Reactionen, für welche sich zum Theil schon wegen der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials Analoga im Organismus schwerlich finden dürften.

Aus allen diesen Synthesen lässt sich also für unsere Frage keine Entscheidung gewinnen, und es mag wohl eben diesem Umstande zuzuschreiben sein, dass ihr bislang so wenig Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Die einzige der früher bekannten Benzolsynthesen, deren Anfangs- und Endpunkt im Pflanzenreiche anzutreffen sind, welche also möglicherweise im Organismus in ähnlicher Weise vor sich geht, ist die Bildung von Hydrochinon aus der Bernsteinsäure durch Vermittlung des Succinylobernsteinsäureesters; doch waren aus dieser vereinzelten Thatsache — zumal bei der geringen Verbreitung der dabei in Frage kommenden Verbindungen — allgemeinere Schlüsse nicht wohl zu ziehen.

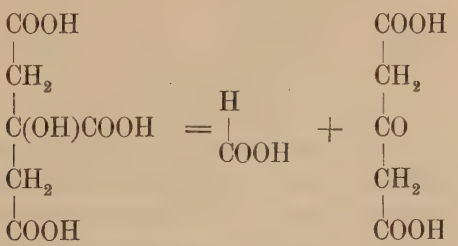
Zu solchen war erst die Möglichkeit gegeben, nachdem Herr Professor v. Baeyer durch Einwirkung von Natrium auf Malonsäureester das Phloroglucin synthetisch dargestellt hatte; diese Reaction, deren Mechanismus sich durch das Schema





ausdrücken lässt, führte nicht nur direct zu einem der verbreitetsten und physiologisch wichtigsten Phenole, sondern liess auch eine Reihe ähnlicher Synthesen voraussehen, wenn statt der Malonsäure andere Säuren der Fettreihe gewählt würden, die mit jener die für die genannte Reaction wesentlichen Merkmale theilten.

Unter diesen Säuren bot ein besonderes pflanzenphysiologisches Interesse die Acetondicarbonsäure des Herrn v. Pechmann wegen ihrer nahen Beziehung zur Citronensäure, aus welcher sie bekanntlich beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure unter Abspaltung von Ameisensäure sich bildet:



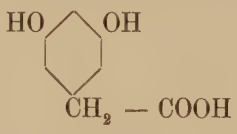
Vorläufige Versuche mit dem Aethyläther dieser Säure zeigten, dass die Reaction in der That, den Erwartungen entsprechend, äusserlich wenigstens ebenso verlief, wie bei Anwendung des Malonsäureesters. 10 gr des Aethers wurden mit 1,1 gr Natrium (entsprechend 1 Mol. Na auf

2 Mol. des Aethers) im Oelbad auf 140—145° erhitzt; die Masse färbte sich gelb und entwickelte unter Aufschäumen Alkoholdämpfe, welche in einer Vorlage verdichtet und gewogen zu 1,4 gr gefunden wurden. Nach etwa vierstündigem Erhitzen war keine Dampfentwicklung mehr wahrzunehmen; der Rückstand war fest geworden und nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure liess sich daraus ein schön krystallisirender Körper erhalten, dessen Eigenschaften weiter unten ausführlich beschrieben sind.

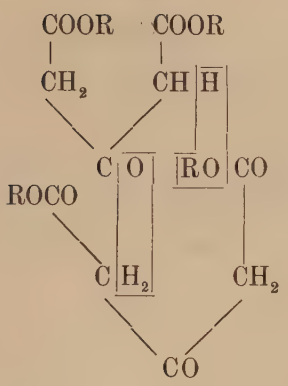
Die Reaction verläuft, wie aus der Zusammensetzung dieses Körpers und aus der Natur seiner Zersetzungsproducte erhellt, nach der Gleichung:

$$2 \cdot C_9H_{14}O_5 + Na_2 = C_{16}H_{18}O_8Na_2 + C_2H_6O + H_2O + H_2;$$

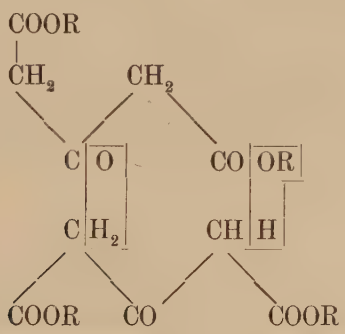
und zwar ist der Körper $C_{16}H_{20}O_8$, dessen Natriumverbindung bei der Reaction resultirt, als Aethyläther einer Dicarbonsäure der Dioxyphenylessigsäure 1, 3, 5:



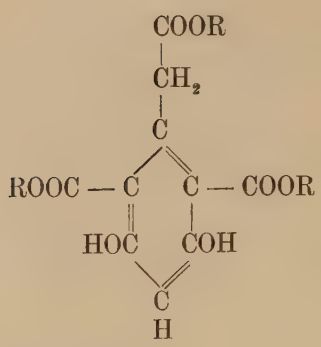

aufzufassen. Dass diese letztere Verbindung zu Grunde liegt, darüber kann nach dem Verhalten des Körpers kein Zweifel herrschen; dagegen bleibt es zweifelhaft, welche Stellung die beiden am Kern haftenden Carboxylgruppen einnehmen. Denn es kann die Reaction sowohl nach dem Schema:



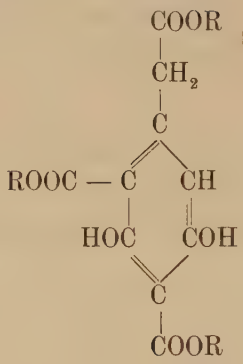

ihren Verlauf nehmen, wobei eine symmetrische, als auch nach dem andern:




wobei eine unsymmetrische Dicarbonsäure der Dioxyphenylessigsäure resultirt; im einen Falle ist die Structur des Condensationsproductes durch die Formel



im andern durch die Formel



darzustellen. Wir haben jedoch über die Art der Wasserabspaltung sowie über die Rolle, welche das Natrium bei derselben spielt, keine Anhaltspunkte und bleibt daher die Frage, welche von beiden Reactionen thatsächlich verläuft, vorläufig noch offen.

In beiden Fällen ist die Reaction zusammengesetzt aus der Ketoncondensation und jener, welche bei gleicher Behandlung des Malonsäureesters stattfindet, entsprechend der Thatsache, dass der Acetondicarbonsäureester die Natur eines Ketones mit den für jene Reaction wesentlichen

Eigenschaften vereinigt. Wie man sieht, führt die Synthese von der Acetondicarbonsäure, also mittelbar von der Citronensäure zu einem Derivate des Orcins, eines bekanntlich im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Phenoles, und stellt also nicht nur rein chemisch, sondern auch pflanzenphysiologisch betrachtet ein Seitenstück zu der Baeyer'schen Phloroglucinsynthese dar.

---

Zur Ausführung der Synthese ist es nicht erforderlich, metallisches Natrium auf den Acetondicarbonsäureäther einwirken zu lassen; die Anwendung von alkoholischem Kali, ja selbst von Kaliumcarbonat führt gleichfalls zum Ziel. Doch ist die Ausbeute, welche ein in dieser Weise abgeändertes Verfahren liefert, stets geringer als bei Anwendung von metallischem Natrium, und ist daher die letztere Methode — welche allerdings vollkommen trocknen und säurefreien Acetondicarbonsäureäther erfordert — vorzuziehen. Die Einzelheiten derselben sind im Folgenden beschrieben.

---

## I.

## Darstellung des Condensationsproductes.

Die im Vorhergehenden dargelegte Theorie verlangt zwar auf zwei Moleküle des Acetondicarbonsäureäthers ein Molekül Natrium; doch wurde bei Anwendung einer etwas geringeren (90—95% der berechneten) Menge Natrium eine ergiebigere Ausbeute erzielt.

Das Natrium wird fein zerschnitten und in kleinen Portionen in den Acetondicarbonsäureäther eingetragen; man kühlt anfangs mit Eiswasser, bis etwa ein Viertel der gesammten Natriummenge zugesetzt ist, fährt mit dem weiteren Zusatz bei gewöhnlicher Temperatur fort, erwärmt schliesslich im Oelbad auf 120° und erhält die Masse längere Zeit — bei Anwendung von 100 gr Acetondicarbonsäureäther genügten drei Viertelstunden — auf dieser Temperatur. Bei etwa 90° beginnt bereits eine schwache Entwicklung von Alkoholdämpfen, doch wird dieselbe erst bei etwa 112° bedeutender; bei der oben angegebenen Temperatur geht die Reaction am gleichmässigsten, unter starkem Schäumen, aber ruhig von Statten.

Man erhitzt schliesslich rasch auf 145°, lässt bis auf etwa 80° erkalten, setzt Alkohol (das fünffache Gewicht des angewendeten Acetondicarbonsäureäthers) zu, kocht auf dem Wasserbad, bis das Reactionsproduct sich löst

und zersetzt alsdann mit verdünnter Schwefelsäure. Die heisse alkoholische Lösung wird filtrirt, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und zur Krystallisation gestellt.

Dieselbe erstarrt fast vollständig zu einem voluminösen, je nach der Reinheit des angewendeten Acetondicarbonsäureäthers gelblich bis gelbbraun gefärbten Krystallbrei, den man durch Auswaschen mit 50%igem Alkohol und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigt. Die Ausbeute an reinem Producte betrug im Durchschnitt etwa 25% des verwendeten Acetondicarbonsäureäthers; einmal wurden nahezu 30, in andern Fällen nur 15—20% erhalten.

Das so dargestellte Condensationsproduct krystallisirt aus Alkohol und Aether in schneeweissen, verfilzten Nadeln, welche bei langsamer Ausscheidung meist sternförmig, bei rascher parallel gruppirt sind. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, schwerer in Aether; in kochendem Wasser ist dasselbe nicht ganz unlöslich, scheidet sich aber daraus beim Erkalten vollständig ab. In Alkalien löst es sich mit Leichtigkeit, in Lösungen von Alkalicarbonaten erst beim Kochen. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 98°; bei weiterem Erhitzen sublimirt er theilweise unzersetzt, der grössere Theil verkohlt. —

Zur Analyse wurde der Körper zuerst aus Alkohol, dann aus Aether (6—10 mal) umkrystallisirt; doch scheint trotz dieser Behandlungsweise stets eine geringe Verunreinigung in demselben zurückzubleiben, da die Analysen regelmässig einen Verlust an Kohlenstoff ergaben.

Die nachstehend unter I, II, III aufgeführten Zahlen wurden bei Verbrennung der Präparate von 3 verschiedenen Darstellungen erhalten:

| | C | H |
|---|---|---|
| I a | 55,9 % | 5,7 % |
| I b | 55,9 % | 5,8 % |
| II | 56,1 % | 5,7 % |
| III | 55,8 % | 5,7 % |
| IV | 55,9 % | 5,7 % |

Auf die Formel $C_{16}H_{20}O_8$ berechnen sich:

| C | H |
|---|---|
| 56,47 % | 5,88 % |

Dass trotz dieser kleinen Differenz zwischen den beobachteten und den berechneten Zahlen dem Körper die angegebene Zusammensetzung zukommt, daran dürfte nach dem im Folgenden beschriebenen Verhalten desselben wohl kaum zu zweifeln sein.

Seiner Entstehung nach ist der Körper als Aethyläther einer Dicarbonsäure der Dioxyphenylessigsäure 1, 3, 5 zu bezeichnen (s. o.). Von den drei Carboxylgruppen desselben lassen sich die beiden am Kern selbst befindlichen mit Leichtigkeit abspalten, während die Entfernung der letzten — der Seitenkette angehörigen — grössere Schwierigkeiten bereitete.

Schon beim Stehen mit wässriger Kalilauge, rascher beim Erhitzen, tritt, neben einer partiellen Verseifung, Abspaltung von Kohlensäure ein. Fällt man nach mehrtägigem Stehen eine derartige Lösung mit verdünnten Säuren, so erhält man einen in Wasser ziemlich löslichen, aus Aether krystallisirenden Niederschlag, der jedoch nicht als einheitliche Verbindung betrachtet werden kann, da er nicht scharf schmilzt und seinen Schmelzpunkt sowohl beim Umkrystallisiren, als auch beim Umfällen aus alkalischer Lösung fortwährend ändert, ohne dass derselbe sich

einer bestimmten Grenze zu nähern scheint. Die Verbrennung dieses Körpers führte zu den Zahlen:

| C | H |
|---|---|
| 52,6 % | 5,0 % ; |

dieselben lassen darauf schliessen, dass er ein Gemenge von Verbindungen ist, welche sich aus dem Aether $C_{16}H_{20}O_8$ durch theilweise Verseifung und Kohlensäureabspaltung gebildet haben. Seine Lösung reagirt sauer und vermag Natronlauge zu neutralisiren; doch wird die neutrale Lösung in kurzer Zeit wieder alkalisch, der Körper spaltet also noch Kohlensäure ab. Beim Schmelzen mit Aetzkali entwickelte der Körper Alkoholdämpfe und lieferte die unten zu beschreibende Dioxyphenylessigsäure.

---

## II.

## Dioxyphenylessigsäure.

Eine vollkommene Abspaltung der beiden am Kerne befindlichen Carboxylgruppen gelingt durch Kochen des Condensationsproductes mit alkoholischem Kali oder (rascher) durch Schmelzen desselben mit Aetzkali. Anhaltendes Kochen mit Barytwasser führt gleichfalls zum Ziele; doch scheinen die intermediären Producte bei dieser Behandlung erst nach längerer Zeit vollständig zersetzt zu werden. Eines derselben, eine in Wasser leicht lösliche Säure, liefert ein fast ganz unlösliches Bleisalz und konnte, freilich nur in sehr geringer Menge, durch dies Verhalten von dem Hauptproduct getrennt erhalten werden; dieselbe färbt Eisenchloridlösung auch bei starker Verdünnung intensiv blauviolett.

---

Der Aether $C_{16}H_{20}O_8$ wurde mit der fünffachen Gewichtsmenge Kaliumhydroxyd und wenig Wasser im Silbertiegel geschmolzen, bis kein Alkohol mehr entwich und eine herausgenommene Probe an der Luft sofort erstarrte. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die saure Lösung mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine syrupartige Masse, welche beim Stehen an der Luft zu

schönen, concentrisch gruppirten Nadelaggregaten erstarrte. Zum Zwecke der Reinigung wurde die wässrige Lösung dieses Körpers mit Bleicarbonat gekocht; beim Erkalten schied sich ein Bleisalz in feinen Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren gereinigt und der Analyse unterworfen wurden.

Bei 110° getrocknet verlor das Salz 6,2 % Wasser, was einem Krystallwassergehalt von zwei Mol. entspricht. Das Salz wurde einmal im wasserhaltigen, einmal im entwässerten Zustand verbrannt.

I. Berechnet auf $(C_8H_7O_4)_2$ Pb + 2 aq.

| | C | H |
|---|---|---|
| | 33,30% | 3,12% |
| gefunden | 33,32% | 3,15% |

II. Berechnet 6,24% $H_2O$, gefunden 6,20%.

Berechnet auf $(C_8H_7O_4)_2$ Pb

| | C | H |
|---|---|---|
| | 35,52 | 2,60 |
| gefunden | 35,35 | 2,54. |

Die Bleibestimmung ergab:

| | | $H_2O$ | Pb |
|---|---|---|---|
| gefunden | I. | 6,18 | 36,09 |
| | II. | 6,24 | 35,47 |
| | III. | 6,20 | 35,70 |
| Berechnet | | 6,24 | 35,84. |

Aus dem Bleisalz wurde die Säure mittels Schwefelwasserstoff abgeschieden, die Lösung zur Syrupconsistenz eingedunstet und zur Krystallisation gestellt. Man erhält dieselbe auf diese Weise in schönen, anscheinend rhombischen, tafel- bis nadelförmigen Krystallen, welche bei 54° schmelzen. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht

löslich, nicht in Chloroform; die Lösungen reagiren und schmecken stark sauer. In alkalischer — namentlich ammoniakalischer — Lösung, färbt sie sich an der Luft schön roth, wie Orcin, dem sie sich überhaupt in fast allen Reactionen völlig gleich verhält. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung beim Erwärmen sofort, mit Chloroform und verdünnter Natronlauge erhitzt zeigt sie die Homofluorescëinreaction in ausgezeichneter Weise; Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure violett und zwar lässt sich die Nuance von der durch dasselbe Reagens in Orcinlösung hervorgebrachten nicht unterscheiden. —

Von den Salzen der Säure ist besonders das Bleisalz characteristisch, welches sich aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten fast vollständig in feinen, glänzendweissen Nadeln ausscheidet. — Das Silbersalz ist in kaltem Wasser etwas leichter löslich als das Bleisalz und färbt sich am Lichte rasch violett; bei der trocknen Destillation liefert dasselbe Orcin (vgl. unten). Das in Wasser leicht lösliche Baryumsalz konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden; dagegen krystallisiren die gleichfalls sehr leicht löslichen Alkalisalze beim Abdampfen ihrer Lösungen in schönen grossen Prismen. Die Lösung des Ammoniumsalzes erleidet schon bei der Temperatur des Wasserbades eine theilweise Zersetzung in Ammoniak und freie Säure.

Die Krystalle der Säure enthalten ein Mol. Krystallwasser, welches beim Trocknen im Vacuum nicht oder wenigstens nicht in kurzer Zeit, rasch dagegen bei 100° entweicht. Es tritt aber bei dieser Temperatur bereits eine theilweise Zersetzung ein, wie einerseits die eintretende Bräunung, andrerseits der Umstand beweist, dass die Substanz nach dem Trocknen keinen scharfen Schmelzpunkt

mehr zeigte. Die Säure wurde daher im wasserhaltigen Zustand verbrannt.

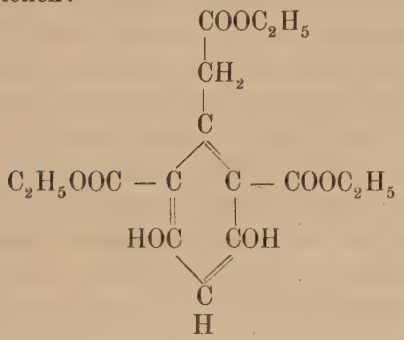
Die Wasserbestimmung ergab

| | $H_2O$ |
|---|---|
| | 9,85 % |
| berechnet | 9,68 % |

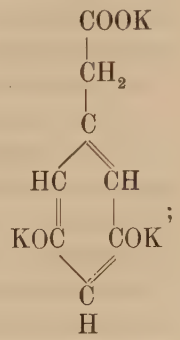
Die Verbrennung der wasserhaltigen Säure lieferte die Zahlen

| | C | H |
|---|---|---|
| | 51,3 % | 5,3 % |
| berechnet | 51,6 % | 5,4 % |

Die Säure besitzt also in der That die erwartete Zusammensetzung $C_8H_8O_4 + H_2O$; über ihre Constitution kann nach ihrer Bildungsweise ein Zweifel nicht wohl bestehen:



$+ 7\,KOH =$



$= 2\,CO_3K_2 + 3\,C_2H_6O + 2\,H_2O +$ ;

sie ist daher als 1, 3, 5 Dioxyphenylessigsäure zu bezeichnen.

## III.

## Orcin.

Verschiedene Versuche von der Dioxyphenylessigsäure zum Orcin zu gelangen, blieben ohne Erfolg. Weder durch Schmelzen des ursprünglichen Condensationsproductes, noch der Säure mit Bariumhydroxyd, noch auch durch gleiche Behandlung der Diäthylverbindung des ersteren Körpers gelang es, mehr als Spuren von Orcin zu erhalten. Wohl aber gelang die Abspaltung der in der Seitenkette befindlichen Carboxylgruppe durch trockne Destillation des dioxyphenylessigsauren Silbers.

Das Silbersalz wurde durch Fällen einer concentrirten Lösung des Kaliumsalzes der Säure vermittelst $AgNO_3$-Lösung dargestellt und im Vacuum getrocknet; die Destillation wurde im Kohlensäurestrom in einem Bajonnetrohr bewerkstelligt.

Die Zersetzung geht schon bei gelindem Erhitzen ziemlich lebhaft von Statten. Das Salz bläht sich auf und es entweichen unter Zurücklassung einer ziemlich voluminösen Kohle weisse Dämpfe von intensivem Orcingeruch, welche sich in der Kälte zu gelb bis bräunlich gefärbten Tropfen von süssem Geschmack verdichten.

Das Destillationsproduct wurde mit Aether aufgenommen, die beim Verdunsten desselben zurückbleibende

syrupartige Masse in Barytwasser gelöst und die erhaltene Baryumverbindung durch Einleiten von $CO_2$ zersetzt. Nach dem Ausschütteln mit Aether und dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine fast farblose klebrige Substanz, welche beim Stehen über Wasser bald krystallisirte; die Krystalle wurden durch den Schmelzpunkt — 56—57° — sowie durch einige characteristische Reactionen als Orcin identificirt.

---

Es gelingt also in der That, ausgehend von der Citronensäure, zu einem der verbreitetsten Phenole, dem Orcin, zu gelangen, und wir dürfen daraus wohl mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass auch im Pflanzenorganismus das Orcin auf ähnliche Weise sich bildet. Es ist leicht einzusehen, dass ähnliche von andern Pflanzensäuren aus etwa noch zu bewerkstelligende Synthesen ebenfalls auf Phenole (resp. deren Pseudoformen) führen müssen. Hiernach hätten wir, falls in der That die Synthese des Benzolkernes innerhalb der Pflanze in der hier dargelegten Weise von den Pflanzensäuren ausgehend verläuft, die Phenole, beziehungsweise deren Carbonsäuren als diejenigen aromatischen Verbindungen zu betrachten, welche, als primär gebildete, der Pflanze zum Ausgangsmaterial für die Erzeugung wenn nicht aller, so doch eines grossen Theiles der complicirteren Verbindungen dienen.

Bei der grossen Aehnlichkeit der Dioxyphenylessigsäure mit dem Orcin dürfte übrigens die Vermuthung nicht ausgeschlossen sein, dass sie oder ihre Derivate neben dem Orcin resp. der Orsellinsäure bisweilen in den Pflanzen vorkommen, wegen des Mangels an characteristischen Unterscheidungsmerkmalen jedoch bisher nicht neben jenen erkannt worden seien.

---

Was endlich noch die Beziehungen der vorstehenden Untersuchung zu der Constitutionsfrage des Benzols betrifft, so dürfen wir dieselbe wohl als eine neue Stütze für die auch durch andere Thatsachen in letzter Zeit noch befestigte Kekulé'sche Formel ansehen, da die ausgeführte Synthese eben durch diese Formel ihre einfachste und ungezwungenste Erklärung findet.